

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-275682

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

H05B 33/22

(21)Application number : 10-022067

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 03.02.1998

(72)Inventor : SAKAGUCHI YOSHIKAZU  
KIMURA MASAKO

(30)Priority

Priority number : 09 20601

Priority date : 03.02.1997

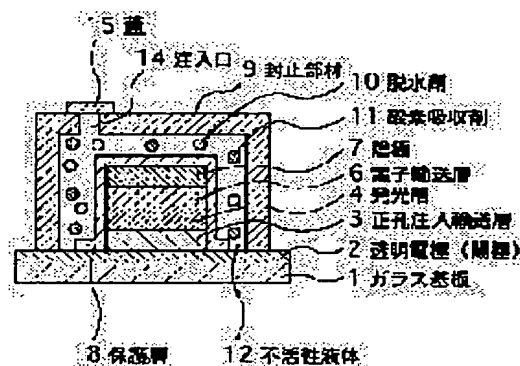
Priority country : JP

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the generation of dark spots by forming a protection layer with a fluorine family polymer such as polytetrafluoroethylene, filling a cap structure with an inert medium comprising an inert gas, or depositing an oxide insulator such as SiO<sub>2</sub> on a cathode as an element protecting layer.

**SOLUTION:** A transparent electrode 2 of indium oxide serving as an anode is formed on glass substrate, and a hole pouring transport layer 3 is formed thereon. A light emitting layer 4 is deposited thereon, and an electron transport layer 6 is formed, then aluminum is co-deposited to form a cathode 7, and an organic EL element is formed. As a protecting layer 8, a 10-100 nm thick insulator made of a metal oxide such as SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed on the cathode 7 so as to cover the whole surface from the top to the side of the stacked films from the hole pouring transport layer to the cathode. Or as the protecting layer 8, at least one kind of fluorine family polymers such as PTFE, PCTFE, and PVDF is deposited on the cathode 7.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.01.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-275682

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>H 0 5 B 33/04  
33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04  
33/22

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-22067

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月3日

(31) 優先権主張番号 特願平9-20601

(32) 優先日 平9(1997) 2月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 坂口 嘉一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(72) 発明者 木村 方子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

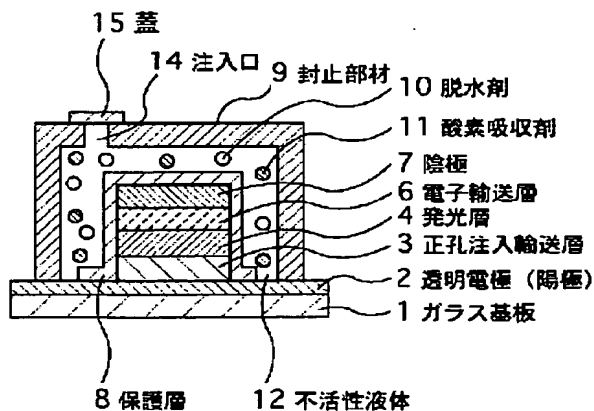
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 有機EL素子におけるダークスポットの発生、成長を防止、抑制することができる有機EL素子の封止構造を提供することを目的とする。

【解決手段】 素子の外側にキャップ構造を有する封止部を配設した有機EL素子において、陰極の上にフッ素系高分子または酸化物絶縁体の保護層を形成し、キャップ構造の封止部内を不活性媒体で満たす。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明または半透明の対向する一対の電極間に有機発光材料を成膜した積層体を有する有機EL素子の外側にキャップ構造を有する封止部を配設し、前記封止部内を不活性媒体で満たした有機EL素子において、素子表層である陰極の上にフッ素系高分子または酸化物絶縁体で形成された保護層を有することを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 前記封止部が良熱伝導性金属で構成され、かつ前記封止部の素子基板との接触部に低融点ガラスの接着部を設けたことを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子。

【請求項3】 前記素子の少なくとも直上を覆うように非腐食性金属の放熱板または放熱網を配置したことを特徴とする請求項1または2記載の有機EL素子。

【請求項4】 前記不活性媒体中に酸素吸収剤と脱水剤とを有することを特徴とする請求項1乃至4記載の有機EL素子。

【請求項5】 前記酸素吸収剤と脱水剤とがシート状または固体状にされて前記素子に接触しないよう配置されていることを特徴とする請求項5記載の有機EL素子。

【請求項6】 前記酸素吸収剤にアスコルビン酸、鉄、またはチタンの微粉またはその酸化物や金属塩を、前記脱水剤にシリカゲル、モレキュラーシーブ等をそれぞれ一種または数種用いたことを特徴とする請求項4または5記載の有機EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関し、特にその封止構造の改善された有機EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機EL素子は電流駆動型の発光素子であり陽極、陰極間に大きな電流を流さなければならぬ。その結果、発光時に素子が発熱し、素子の周囲に酸素や水分があった場合、酸化が促進されて素子が劣化する。酸素、水分による劣化の主なもの、有機材料の変質や陰極の剥がれによるダークスポットと呼ばれる非発光点である。ダークスポットは、劣化が進むにしたがい成長し、発光しなくなる。上記の劣化を防止するため、種々の改善案が提案されている。

【0003】例えば、特開平5-41281には水分を取り除く方法として、フルオロカーボン油に合成ゼオライト等の脱水剤を含有させた不活性液体中にEL素子を保持させる方法が開示されている。

【0004】また、特開平5-114486には図5に示すように陽極2および陰極7の少なくとも一方の上にフルオロカーボン油12aをシールガラス9で封入した放熱層を設け、駆動時のジュール熱を放熱し、素子の寿命を長くする方法が開示されている。

【0005】また、図6に示すようにカーボネート化合物からなる封止保護層8を素子上に設け、酸素や水分の浸入を防ぐ方法も知られている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記方法においても、フルオロカーボン油自身に含まれる溶存酸素や溶存水分によりダークスポットが発生、成長することが多い。また、封止部材中に脱水剤を入れる場合、大量に入れなければならない、これにより素子を傷つける、直接接触することにより脱水剤が取り込んだ水が素子の酸化を促進するという不具合があり、ダークスポットの生成、成長を抑えるのは困難であった。また、樹脂や金属層のみの封止の場合、外界からの酸素、水分の浸入を防ぐには限界があり、製品レベルと言われる数千～数万時間の素子の長寿命化が困難であった。

【0007】本発明は上記問題を鑑みてなされたものであって、有機EL素子におけるダークスポットの発生、成長を防止、抑制することができる有機EL素子の封止方法およびダークスポットの成長が起こりにくい有機EL素子を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するために、素子の外側にキャップ構造を有する封止部を配設した有機EL素子において、陰極の上にポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと略記）やポリクロロトリフルオロエチレン（以下PCTFEと略記）、ポリフッ化ビニリデン（以下PVDFと略記）等のフッ素系高分子で保護層を形成し、キャップ構造の中に不活性気体やフッ化炭素からなる不活性液体などの不活性媒体で満たす、または、素子保護層として、陰極の上にSiO<sub>2</sub>等の酸化物絶縁体を蒸着することを特徴とする。

【0009】放熱に対する対策として、封止部材をステンレス（SUS）等熱伝導性の良い金属で形成する、または封止部材内に放熱板または放熱網を素子を覆うように配置し、これを封止部材外部に取り出す、さらに、放熱板、放熱網を封止部材外部に設置したヒートシンクと接続し放熱を促すことを特徴とする。

【0010】さらに、酸素吸収剤や吸湿剤が素子に接触しないよう配置するためにこれらをシート状、固体状にし、封止部材の素子と反対側に固定する。

【0011】上記有機EL素子において、陰極の上にフッ素系高分子、SiO<sub>2</sub>等で保護層を形成することにより、高い防湿性、絶縁性を得ることができ、また酸素吸収剤、脱水剤を素子に直接触れないよう分離することにより、素子を傷つけたり、直接接触したりすることにより脱水剤が取り込んだ水や酸素吸収剤が吸収した酸素が素子の酸化を促進するということが無くなる。

【0012】封止部材をSUS等熱伝導性の良い金属で形成する等で放熱を促すことにより素子の駆動時に発生する熱による材料の劣化を防ぐことができる。

## 【0013】

【発明の実施の形態】次に、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図1および図2は、本発明の一実施例に関わる有機EL素子の断面図である。

【0014】ガラス基板1上に陽極としてスパッタ法により酸化インジウム（ITO）を透明電極2として形成し、その上に正孔注入、輸送層3を真空蒸着法により形成し、その上に発光層4を蒸着し、続いて電子輸送層6を真空蒸着により形成する。次に、Al:LiやMg:Agを共蒸着により成膜して陰極7を形成、有機EL素子を作成する。

【0015】この有機EL素子の保護層8として、陰極7の上にSiO<sub>2</sub>、MgOまたは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の金属酸化物からなる酸化物絶縁体を真空蒸着法により正孔注入、輸送層から陰極までの、積層膜上部から側面まで全てを覆うように厚さ10nm～100nm程度形成する。蒸着には抵抗加熱法または、電子ビーム加熱法を用い、成膜する。蒸着時真空度は $1 \times 10^{-3}$  Pa以下、好ましくは、 $5 \times 10^{-4}$  Pa以下とし、蒸着速度を50～200nm/sec、基板温度を100℃以下となるように制御する。

【0016】または、保護層として陰極の上にPTFEやPCTFE、PVDF等のフッ素系高分子を1種または数種を蒸着源とする真空蒸着法により保護層を形成する。このとき、蒸着源化合物の形態は、粉末状、ペレット状、または、粒状であっても良い。有機EL素子上の蒸着時保護膜の平均分子量は2000～40000程度が望ましい。真空蒸着は、抵抗加熱法または、電子ビーム加熱法を用い、蒸着時真空度を $1 \times 10^{-3}$  Pa以下、好ましくは、 $4 \times 10^{-4}$  Pa以下とし、蒸着速度を30nm/sec、基板温度を100℃以下となるような条件で、膜厚が10～500nmになるように成膜する。一般に有機EL材料は耐熱性が良くないが、保護膜蒸着時の基板温度と蒸着速度を管理することで、有機EL材料の特性が劣化したり、有機層や陰極薄膜が応力により剥離することを防ぐことができる。このように蒸着した保護膜は、防湿性、電気絶縁性が高く、ピンホールのない薄膜となる。

【0017】このようにして作製したEL素子の封止方法として、素子の外周部にガラスや金属により形成されるキャップ構造を有する封止部材9を設け、その中に脱水剤10、酸素吸収剤11を混入させたパーフルオロアルカンまたはパーフルオロアミン等フッ化炭素からなる不活性液体12を充填（図1）、もしくは、アルゴン、ヘリウムや窒素からなる不活性ガス13を封入する（図2）。

【0018】不活性液体のパーフルオロアルカンまたはパーフルオロアミンを充填剤として用いる場合は、これらの液体を真空オーブン中にて加熱し、脱気、脱水操作を1～数回行い、これをシリカゲル、モレキュラーシー

ブやFe、アスコルビン酸を充填したカラムを通し濾過し、脱酸素、脱水操作を行ったものを使用する。この不活性液体に、図1に記載したように、酸素吸収剤として体積中心粒径10～100μmの粒状のアスコルビン酸やFe、Tiまたはそのイオンを含む塩や酸化物を、脱水剤として、体積中心粒径10～100μm粒状のシリカゲル、モレキュラーシーブ、ケイソウ土、活性アルミナ、ゼオライト等を液体中に1種ずつまたは数種組み合わせ、液体に対して30～60W%になるように分散させ充填剤を作成する。

【0019】この充填剤の充填時は、封止部材9の屋根側に直径1～2mm程度の注入口14を設け、ガラス基板と封止部材を接着後、シリンジやピペッターを用いて注入し、この注入口を封止部材と同じ材質の注入口より一回り大きい蓋15とエポキシ樹脂系接着剤を用いて塞ぐ。

【0020】さらに、図2に示したように上記酸素吸収剤、脱水剤を不織布やポリエステル、ポリエチレン、PVA等高分子膜に担持、分散させたシートを一層～数層または上記材料を焼成、固体状にし、脱水酸素吸収部材16を作成し、これを封止部材の屋根側にエポキシ樹脂等の接着剤を用いて接着、保持させて不活性媒体を充填してもよい。これにより、封止時に残留した酸素や水分を除去できるとともに、封止後、接着界面等外部から浸入してくる微量酸素や水を除去することができる。

【0021】不活性ガスを充填する場合は、酸素吸収剤として体積中心粒径10～500μmの粒状のアスコルビン酸やFe、Tiまたは、これら低原子価金属イオンを含む塩または酸化物を、脱水剤として、体積中心粒径10～500μm粒状のシリカゲル、モレキュラーシーブ、ケイソウ土、活性アルミナ、ゼオライト等を不織布やポリエステル、ポリエチレン、PVA等高分子膜に担持、分散させたシートを一層～数層、または上記材料を焼成、固体状にし、封止キャップの屋根側にエポキシ樹脂等の接着剤を用いて張り付け、保持させてEL素子の封止を行う。

【0022】図2に示すように封止部材屋根側に上記酸素吸収剤、脱水剤を保持することにより、これらが直接素子に接触することを防ぐことができる。また、これにより、封止時に残留した酸素や水分を除去できるとともに、封止後、接着界面等外部から浸入してくる微量酸素や水を除去することができる。

【0023】不活性ガスの封入には、不活性液体の充填時と同様に封止部材に穴を設け、不活性ガスを注入しても良いが、アルゴンや窒素を流入させたグローブボックス内で封止を行うことにより大気に触れることなく封止ができ、ダークスポットの抑止に効果的である。

【0024】上記封止部材と素子基板の接着には、有機EL素子の耐熱性が100～150℃程度であり、熱硬化性接着剤を用いることが困難であることから、ガス、

水分透過性の小さいエポキシ系光硬化性接着剤 17 を用いる (図 3)。

【0025】図 3 に示すように封止キャップ 9 a に SUS、Fe 基材の Ni 合金を用いた場合、放熱の効率は良くなるが、ガラス基板との接着強度や熱膨張が問題になる。これら金属に低融点ガラス 18 を溶着し、このガラス部と EL 素子のガラス基板をエポキシ上記 17 で接着する。これにより、金属とガラスの熱膨張係数の違いを緩和できる。

【0026】上記金属やガラスのキャップを用いるとき、図 4 に示すように SUS 等非腐食性金属の放熱板または放熱網 19 をキャップ中保護膜 8 を有する有機薄膜 20 の直上に覆うように配置し、これをキャップ外部に取り出し素子駆動時に発生した熱が内部に蓄積しない様にする。上記放熱板または、放熱網をキャップ上部等に設置したヒートシンク 21 と接続することにより放熱効果が増し、より素子の長寿命化が図れる。

【0027】実施例 1：厚さ 1.1 mm のガラス基板 1 に陽極として ITO を透明電極 2 として形成し、その上に正孔注入、輸送層 3 として、 $\alpha$ -NPD (ジアミン化合物) を 500 オングストローム厚さに真空蒸着により形成し、その上に発光層 4 としてアルミキノリン錯体とドーパントとしてキナクリドン を 250 オングストローム共蒸着し、続いて電子輸送層 6 としてアルミキノリン錯体を 300 オングストローム蒸着により形成した。次に、Al:Li を共蒸着により 300 オングストローム、その後アルミニウムのみを 1700 オングストローム蒸着して陰極を形成、有機 EL 素子を作成した。

【0028】この有機 EL 素子の保護層として、SiO を真空蒸着により、有機薄膜および陰極全体を覆うように厚さ 30 nm 形成した。蒸着は抵抗加熱法を用い、蒸着前真空度を  $4 \times 10^{-4}$  Pa とし、蒸着速度を 200 nm/sec、基板温度を 60℃ 以下となるように成膜した。

【0029】このようにして作成した素子を図 2 のようなガラスキャップ 9 で覆い、その中に窒素を封入した。

【0030】窒素ガスの充填時、酸素吸収剤として体積中心粒径 100  $\mu$ m の粒状のアスコルビン酸、脱水剤として、体積中心粒径 500  $\mu$ m 粒状のシリカゲルをポリエステル樹脂に分散させたシートを一層封止部材の屋根側に保持させて EL 素子の封止を行った。接着剤にはエポキシ系光硬化性接着剤を用いた。

【0031】温度 25℃ 相対湿度 50~70% 下で放置試験を行ったところ、3500 時間を経過しても目視で認められる非発光点 (ダークスポット) は発生しなかった。この素子に定電流電源を接続し、初期輝度 300 cd/cm<sup>2</sup> となるよう電流値を設定し駆動させたところ、輝度が半減するまでの時間はおよそ 3000 時間であった。

【0032】実施例 2

実施例 1 と同様に有機 EL 素子を作成し、保護層として粒状の PCTFE を蒸着源とする真空蒸着法により陰極の上に蒸着膜を作成した。蒸着前真空度を  $4 \times 10^{-4}$  Pa とし、蒸着速度を 30 nm/sec、基板温度を 70℃ 以下となるような条件で、膜厚が 100 nm、平均分子量は 4000~20000 程度になるように成膜した。

【0033】この素子を、SUS 製の封止部材に低融点ガラスを溶着し、このガラス部と EL 素子のガラス基板をエポキシ樹脂で接着した。その中にパーフルオロアミンを充填した。パーフルオロアミンには、住友 3M 社製商品名 フロリナート FC-70 (沸点 215℃) を真空オーブン中にて加熱、脱気、脱水操作を 3 回行い、これをモレキュラーシーブで濾過したものを使用した。

【0034】この不活性液体の封入時、酸素吸収剤として体積中心粒径 60  $\mu$ m の粒状の酸化第一鉄を、脱水剤として、体積中心粒径 100  $\mu$ m 粒状のモレキュラーシーブを液体中に液体に対して 40 W% になるように入れ封止した。

【0035】温度 25℃ 相対湿度 50~70% 下で放置試験を行ったところ、3500 時間を経過しても目視で認められる非発光点 (ダークスポット) は発生しなかった。この素子に定電流電源を接続し、初期輝度 300 cd/cm<sup>2</sup> となるよう電流値を設定し駆動させたところ、輝度が半減するまでの時間はおよそ 3500 時間であった。

【0036】実施例 3

実施例 1 と同様に有機 EL 素子を作成し、保護層として、SiO を真空蒸着により有機薄膜および陰極全体を覆うように 30 nm 形成した。蒸着は抵抗加熱法を用い、蒸着前真空度を  $4 \times 10^{-4}$  Pa とし、蒸着速度を 200 nm/sec、基板温度を 60℃ 以下となるように成膜した。

【0037】上記素子をガラスのキャップ構造を有する封止部材で封止を行うときに、図 4 に示すように SUS 製の放熱網を封止部材中素子の直上に覆うように配置し、これを封止部材外部に取り出し、封止部材上部に設置したヒートシンクと接続した。素子基板とガラスキャップを接着する際に、素子基板と放熱網の間に粒径 200~300  $\mu$ m のスペーサ 22 を設置することにより有機 EL 素子と放熱網が一定の間隔を保つようにした。封止キャップ 9 の中には、アルゴンガスを充填した。アルゴンガスを充填時、酸素吸収剤として体積中心粒径 100  $\mu$ m の粒状の酸化第一鉄、脱水剤として、体積中心粒径 500  $\mu$ m 粒状のシリカゲルをポリエステル樹脂に分散させたシートを一層封止キャップの屋根側に保持させて EL 素子の封止を行った。

【0038】25℃ 50~70% 湿度下で放置試験を行ったところ、3500 時間を経過しても目視で認められる非発光点 (ダークスポット) は発生しなかった。この

素子に定電流電源を接続し、初期輝度  $300 \text{ cd/cm}^2$  となるよう電流値を設定し駆動させたところ、3500時間を経過しても輝度は半減に至らなかった。

【0039】上記実施例に対して、比較として素子の保護膜無しでガラスキャップを用い、窒素ガスを封入したものは、温度  $25^\circ\text{C}$  相対湿度  $50\sim 70\%$  下で放置試験を行ったところ、2000時間で目視で認められる非発光点（ダークスポット）が認められた。この素子に定電流電源を接続し、初期輝度  $300 \text{ cd/cm}^2$  となるよう電流値を設定し駆動させたところ、輝度が半減するまでの時間はおよそ1600時間であった。

#### 【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、素子と封止用液体、気体との間に保護層を設けることにより酸素吸収剤、脱水剤と素子が直接接触せず、素子への傷や傷による素子への液体の湿潤を防ぐことができる。充填剤中に溶存している、または、素子中に存在する酸素や水分は酸素吸収剤、脱水剤で吸収し素子のダメージを抑えることができる。さらに、放熱構造を持たせることにより、素子の駆動時に発生する熱による材料の劣化を防ぐことができる。これにより、有機EL素子のダークスポットの発生と成長を抑制できるため素子の長寿命化を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例における有機EL素子の断面図である。

【図2】本発明の第2実施例における有機EL素子の断面図である。

【図3】本発明の第3実施例における有機EL素子の断面図である。

【図4】本発明の第4実施例における有機EL素子の断面図である。

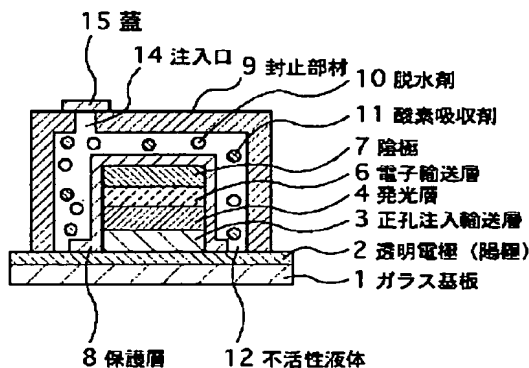
【図5】第1の従来例における有機EL素子の断面図である。

【図6】第2の従来例における有機EL素子の断面図である。

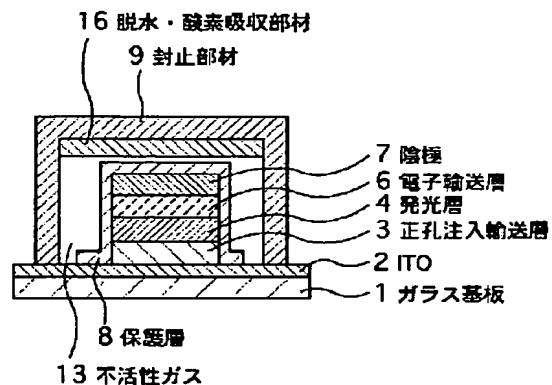
#### 【符号の説明】

- |     |             |
|-----|-------------|
| 1   | ガラス基板       |
| 2   | ITO         |
| 3   | 正孔注入、輸送層    |
| 4   | 発光層         |
| 6   | 電子輸送層       |
| 7   | 陰極          |
| 8   | 保護層         |
| 9   | 封止部材        |
| 9a  | 金属製封止キャップ   |
| 10  | 脱水剤         |
| 11  | 酸素吸収剤       |
| 12  | 不活性液体       |
| 12a | フルオロカーボン油   |
| 13  | 不活性ガス       |
| 14  | 注入口         |
| 15  | 蓋           |
| 16  | 脱水、酸素吸収部材   |
| 17  | エポキシ樹脂（接着剤） |
| 18  | 低融点ガラス      |
| 19  | 放熱網         |
| 20  | 有機薄膜        |
| 21  | ヒートシンク      |
| 22  | スペーサ        |

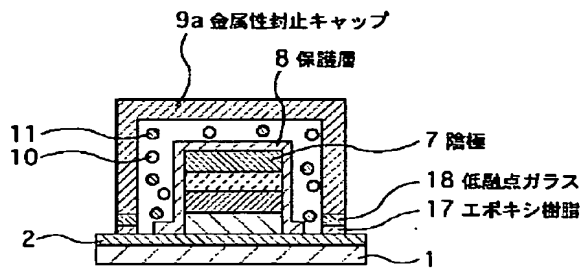
【図1】



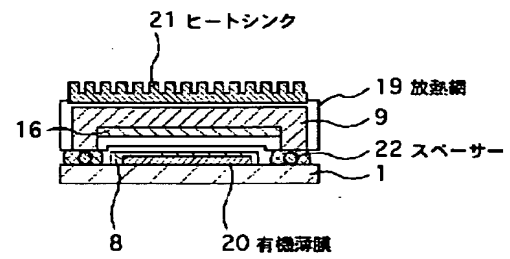
【図2】



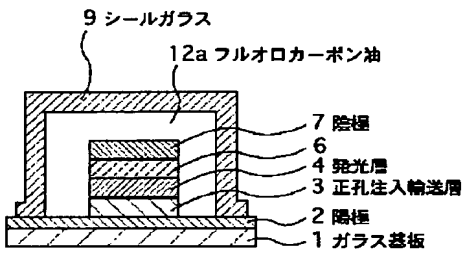
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

